

Beschreibung

Sammler für sulfidische Erze

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Alkylamidothiophosphorsäure-dialkylestern in der flotativen Aufbereitung von sulfidischen Erzen, sowie ein Verfahren für deren Herstellung.

Bei der flotativen Gewinnung von sulfidischen Erzen und Kupfer-/Molybdänerzen
10 werden kommerziell verschiedene Sammlertypen, wie Dithiophosphate, Xanthate, Xanthogenformiate und Thionocarbamate (Schubert: Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe, Band II, 1977, S. 296 ff) sowie deren Mischungen in Kombination mit Schäumern eingesetzt. Durch den Prozess der Flotation werden die Kupfer- und Molybdänsulfide von Gangmineralien getrennt.

15

Sammler bewirken eine Benetzung der Oberfläche des Wertminerals, welche zu einer Hydrophobierung der Partikel führt. Durch Eindüsung von Luft in die wässrige Flotationstrübe werden Luftblasen erzeugt, zu denen die hydrophobierten Erzpartikel eine hohe Affinität aufweisen, und mit den Luftblasen
20 zur Oberfläche der Flotationstrübe ausgetragen werden, während Gangmineralien in der Trübe verbleiben. Zu den handelsüblichen Schäumern gehören zum Beispiel Alkohole, Propylenglykole sowie deren Ether und MIBC (Methylisobutylcarbinol).

- 25 US-4 699 711 offenbart ein Verfahren zur Flotation von Sulfidmineralien mit vorzugsweise kurzkettigen alkylsubstituierten Thionocarbamaten.

WO-02/38277 offenbart die Verwendung von Mischungen aus Thionocarbamaten und Mercaptobenzthiazolen als Sammler für die Flotation sulfidischer Erze,
30 insbesondere Kupfererz, das mit Molybdän und Gold assoziiert ist.

Klee, F.C., Kirch, E. R., J. Pharm. Sci., 51, 1962, 423-427 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Alkylamidothiophosphorsäuredialkylestern durch Reaktion von

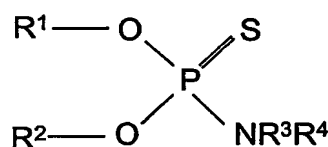
$\text{PCl}_2\text{SN}(\text{C}_2\text{H}_4)$ mit NaOiBu in absolutiertem Diethylether unter Zusatz von Natrium- bzw. Kaliummetall.

Aufgabe vorliegender Erfindung war es, einen verbesserten Sammlertyp für
5 sulfidisches Kupfer und Kupfer-/Molybdänerze aufzufinden, der bessere Flotationsergebnisse als Sammler des Standes der Technik aufweist.

Es wurde gefunden, dass Alkylamidothiophosphorsäuredialkylester, insbesondere der Ethylamidothiophosphorsäurediisobutylester, ein deutlich höheres Ausbringen bei gleichem Kupfer-/Molybdängehalt bewirken. Die Aufgabe vorliegender

10 Erfindung bestand ferner darin, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Alkylamidothiophosphorsäuredialkylestern zu finden. Es sollte insbesondere von leichter zugänglichen Edukten ausgehen und ohne absolute Lösungsmittel sowie ohne Alkalimetalle auskommen.

15 Gegenstand der Erfindung ist somit ein Mittel zur Flotation von sulfidischen Erzen, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel



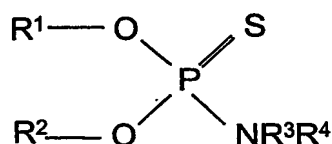
20 worin

R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Alkylgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenylgruppen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Arylgruppen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Alkylarylgruppen mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen, und

25 R^4 für Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenylgruppen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Arylgruppen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Alkylarylgruppen mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen stehen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von

30 Verbindungen der Formel



worin

R^1 , R^2 , und R^3 unabhängig voneinander für Alkylgruppen mit 1 bis 18

5 Kohlenstoffatomen, Alkenylgruppen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Arylgruppen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Alkylarylgruppen mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen stehen, und

R^4 für Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenylgruppen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Arylgruppen mit 6 bis 10

10 Kohlenstoffatomen oder Alkylarylgruppen mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen steht, durch

a) Reaktion eines Dithiophosphats der Formel $(\text{R}^1\text{O})(\text{R}^2\text{O})\text{PS}_2\text{Me}$, worin Me für ein Kation steht, mit einem Oxidationsmittel in saurer Lösung und

15 anschließend

b) Reaktion des so erhaltenen Produkts mit einem Amin der Formel HNR^3R^4 .

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des

20 erfindungsgemäßen Flotationsreagenzes zur Flotation sulfidischer Erze. Bei den sulfidischen Erzen handelt es sich vorzugsweise um kupferhaltige Erze.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Flotation sulfidischer Erze, indem man das erfindungsgemäße Flotationsreagenz mit den sulfidischen

25 Erzen in Kontakt bringt.

Bei dem erfindungsgemäßen Flotationsreagenz können bei der Flotation von Nicht-Fe-Metallsulfiden im Vergleich zu Standardsammlern verbesserte Resultate bei Selektivität und Ausbeute erreicht werden.

30

Vorzugsweise stehen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Alkyl- oder Alkenylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen. Beispielfhaft stehen R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für C_2 - bis C_4 -Alkylgruppen. Besonders bevorzugt stehen R^1 und R^2 für einen Butylrest, insbesondere einen Isobutylrest. R^3 steht
5 insbesondere für einen Ethylrest. R^4 steht insbesondere für Wasserstoff.

Me steht vorzugsweise für ein Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammoniumion oder Wasserstoffion, insbesondere für Na oder K.

10 Als Oxidationsmittel kommt jedes in Betracht, das zur Oxidation des Dithiophosphats in der Lage ist, beispielsweise ein Chlorit, wie etwa Natriumchlorit, Hypochlorit oder Chlorat.

Als Säure kommt jede Verbindung in Betracht, die in wässriger Lösung
15 Wasserstoffionen abspaltet. Vorzugsweise handelt es sich um Mineralsäuren wie beispielsweise Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure oder Salzsäure. Gegebenenfalls kann die Säure eine oxidierende Säure sein, die gleichzeitig als Oxidationsmittel wirkt.

20 Bevorzugte Dithiophosphate sind Diisobutyldithiophosphat, Diethyldithiophosphat, Diisopropyldithiophosphat, Di-sec-butyldithiophosphat und Diamyldithiophosphat.

Flotiert werden können alle Metallsulfide (außer Fe), wobei Cu, Mo, Pb, Zn, und Ni besonders bevorzugt sind. Besonders gute Ergebnisse sind bei der Aufbereitung
25 von Cu und Mo zu beobachten. Das erfindungsgemäße Flotationsreagenz ist in einem weiten pH Bereich anwendbar (2 bis 12) und wird der wässrigen Trübe in einer Konzentration zwischen vorzugsweise 0,001 und 1,0 kg/Tonne Roherz zugesetzt.

30 Mit dem erfindungsgemäßen Flotationsreagenz wird gegenüber den Xanthogenformiaten und Thionocarbamaten des Standes der Technik eine signifikante Verbesserung von Ausbringen und Selektivität erreicht. Die Beispiele 1, 3 und 5 zeigen deutlich, dass das Ausbringen an Kupfer und Molybdän höher ist

als mit dem entsprechenden Standardreagenz. Hervorzuheben ist Beispiel 3, in dem mit 77,3 % Kupfer- und 69,5 % Molybdänausbringen um 4,8 und 7,1 % deutlich höhere Werte erzielt werden als mit der entsprechenden Menge an Ethylisopropylhionocarbamat {Beispiel 4(V)}, wobei der Kupfer- bzw.

5 Molybdängehalt auf gleichem Niveau bleibt.

Beispiele

A) Herstellung von Ethylamidothiophosphorsäurediisobutylester:

10

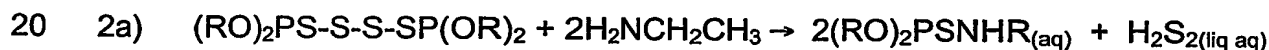
Stufe 1 (Oxidation):



15

R = C₄H₉-Isobutyl

Stufe 2 Amidierung:



Zur Herstellung von Ethylamidothiophosphorsäurediisobutylester wurden 1670 g
 25 (3,17 mol) einer 50 %igen wässrigen Lösung von Natriumdiisobutyldithiophosphat mit 725 g einer 22 %igen Natriumchloridlösung (1,76 mol) 5 min homogenisiert. Unter ständigem Rühren wurden 346 g 50 %ige Schwefelsäure langsam über 2-3 h zudosiert, wobei die Temperatur der Reaktionsmischung zwischen 40 und 50 °C gehalten wurde. Es wurde weitere 30 min gerührt und die
 30 Reaktionsmischung anschließend auf 30-40°C abgekühlt. Nach Trennung der Phasen wurde die organische Phase (ca. 778 g) dekantiert und mit 250 g einer 70 %igen Ethylaminlösung umgesetzt, welche über ca. 2-3 h langsam zudosiert wurde. Die Temperatur wurde durch Kühlung (exotherme

Reaktion) bei 40-60°C gehalten. Anschließend wurde die Reaktionsmischung ca. 3 h unter Rückfluss bei 70-80°C erhitzt.

- 5 Unter Rühren wurde die Reaktionsmischung auf 40-50°C abgekühlt, und es wurden 441 g Diethylenglykol zugegeben. Nach weiteren 30 min wurde die Mischung auf 20-25°C abgekühlt. Die Konzentration der Reaktionsproduktes wurde mit 95 g Wasser auf dem gewünschten Wirkstoffgehalt eingestellt.

- 10 Nach Filtrieren erhielt man 1551 g einer transparenten rötlich-ölartigen Lösung des Produktes.

B) Wirkung als Sammler

Es wurden folgende Sammler/Schäumer-Kombinationen verwendet:

15

Tabelle 1: Sammler/Schäumer-Kombinationen

Beispiel Nr.	Zusammensetzung
1	Sammler: Ethylamidothiophosphorsäurediisobutylester (27 g/t) Schäumer: Oxo-Rückstand/ Polypropylenglykolmethylether, Mw = 400 g/mol (5:1, 15 g/t)
2 (V)	Sammler: Ethylisopropylxanthogenformiat (27 g/t) Schäumer: Oxo-Rückstand/Polypropylenglykolmethylether, Mw = 400 g/mol (5:1, 15 g/t)
3	Sammler: Ethylamidothiophosphorsäurediisobutylester (6 g/t) Schäumer: Oxo-Rückstand/Polypropylenglykol, Mw = 425 g/mol (20 g/t)
4 (V)	Sammler: Ethylisopropylthionocarbamat (6 g/t) Schäumer: Propylenglykolmethylether, Mw = 250 g/mol/MIBC (1:1, 28 g/t)
5	Sammler: Ethylamidothiophosphorsäurediisobutylester (33 g/t) Schäumer: Oxo-Rückstand/Polypropylenglykol, Mw = 425 g/mol (40 g/t)

Beispiel Nr.	Zusammensetzung
6 (V)	Sammler: Ethylisopropylxanthogenformiat (33 g/t) Schäumer: Oxo-Rückstand/Pine Öl (6:4, 40 g/t)

Oxo-Rückstände haben hier etwa die folgende Zusammensetzung:

5	Bestandteil	Konzentrationsbereich (Gew.-%)
	Di-2-ethylhexylether	10 - 25
	2-Ethylhexylsäure-2-ethylhexylester	10 - 25
	C ₁₆ -Lactone	4 - 20
10	2-Ethylhexylbutyrat	3 - 10
	2-Ethylhexandiol(1,3)-mono-n-butytrat	5 - 15
	2-Ethylhexanol	4 - 10
	C ₄ - bis C ₈ -Acetale	2 - 10
	2-Ethylhexandiol-(1,3)	2 - 5
15	Ether und Ester \geq C ₂₀	0 - 20

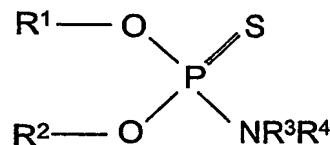
Tabelle 2: Ergebnisse der Flotationsversuche

	Aufgabe		Konzentrat			
Beispiel Nr.	Cu-Gehalt in %	Mo-Gehalt in %	Cu-Gehalt in %	Mo-Gehalt in %	Ausbringen in %	Ausbringen in %
1	1,13	0,03	11,4	0,25	92,1	80,3
2 (V)			11,5	0,23	91,2	76,9
3	0,62	0,017	4,1	0,14	77,3	69,5
4 (V)			4,3	0,15	72,5	62,4
5	0,83	-	10,3	-	89,2	-
6 (V)			10,2	-	86,7	-

Patentansprüche:

1. Mittel zur Flotation von sulfidischen Erzen, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel

5



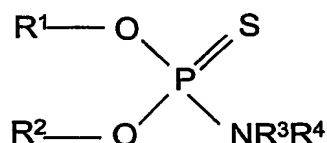
worin

- R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Alkylgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenylgruppen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Arylgruppen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Alkylarylgruppen mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen, und
- R^4 für Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenylgruppen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Arylgruppen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Alkylarylgruppen mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen stehen.
2. Flotationsmittel nach Anspruch 1, worin R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für C_2 - bis C_4 -Alkylgruppen stehen.
3. Verwendung des Flotationsmittels gemäß Anspruch 1 und/oder 2 in einem pH-Bereich von 2 bis 12.
4. Verwendung des Flotationsmittels gemäß Anspruch 1 und/oder 2 in Mengen von 0,001 bis 1,0 kg pro Tonne Roherz.
5. Verwendung des Flotationsmittels gemäß Anspruch 1 und/oder 2 bei der Flotation von nicht eisenhaltigen sulfidischen Erzen, wobei das sulfidische Erz Kupfersulfid, Nickelsulfid, Zinksulfid, Bleisulfid oder Molybdänsulfid ist.

6. Verwendung eines Flotationsmittels, gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 zur Flotation sulfidischer Erze.

7. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel

5



worin

R^1 , R^2 , und R^3 unabhängig voneinander für Alkylgruppen mit 1 bis 18

10 Kohlenstoffatomen, Alkenylgruppen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Arylgruppen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Alkylarylgruppen mit 7 bis 10

Kohlenstoffatomen stehen, und

R^4 für Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenylgruppen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Arylgruppen mit 6 bis 10

15 Kohlenstoffatomen oder Alkylarylgruppen mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen steht, durch

a) Reaktion eines Dithiophosphats der Formel $(\text{R}^1\text{O})(\text{R}^2\text{O})\text{PS}_2\text{Me}$, worin Me für ein Kation steht, mit einem Oxidationsmittel in saurer Lösung und
20 anschließend

b) Reaktion des so erhaltenen Produkts mit einem Amin der Formel HNR^3R^4 .

8. Verfahren nach Anspruch 7, worin R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander
25 für C_2 - bis C_4 -Alkylgruppen stehen.

9. Verfahren nach Anspruch 7, worin R^1 und R^2 für einen Butylrest, R^3 für einen Ethylrest und R^4 für Wasserstoff stehen.

30 10. Verfahren nach Anspruch 9, worin R^1 und R^2 für einen Isobutylrest stehen.